

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116535

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 J 4/02

識別記号

J B L

庁内整理番号

7921-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-288207

(22)出願日 平成4年(1992)10月5日

(71)出願人 000132404

株式会社スリーボンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72)発明者 日比野 哲

東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社

スリーボンド内

(74)代理人 弁理士 染谷 仁

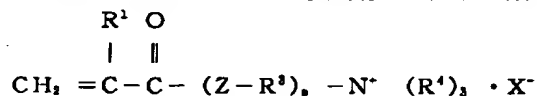
(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

\* も保持した仮固定用紫外線硬化性接着剤組成物。

【目的】 水に可溶な、低かぶれ性、低毒性、低臭性を\*

【構成】 (A)一般式



を有する水溶性単量体。(式中、R<sup>1</sup> はHまたはC  
H<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> は炭素数4以下のアルキレン基もしくは置換  
アルキレン基、R<sup>4</sup> は水素、炭素数4以下のアルキル  
基、またはヒドロキシアルキル基であって、窒素原子に  
結合する三つの基は必ずしも同一でなくてもよく、X<sup>-</sup>

は第四級アンモニウム塩を形成する陰イオンであり、Z  
はOまたは-NH-であり、nは0または1である。)

(B) 光重合開始剤。

(D) 2-ヒドロキシエチル メタクリレートおよび/  
または2-ヒドロキシブチルメロビルメタアクリレート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)および(B)を含んでなる、接着硬化物が水に可溶な仮固定用紫外線硬化性接着剤組成物。

(A)一般式

【化1】



を有する水溶性単量体。式中、 $R^1$  はHまたは $CH_3$ 、 $R^2$  は炭素数4以下のアルキレン基もしくは置換アルキレン基、 $R^3$  は水素、炭素数4以下のアルキル基、またはヒドロキシアルキル基であって、窒素原子に結合する三つの基は必ずしも同一でなくてもよく、 $X^-$  は第四級アンモニウム塩を形成する陰イオンであり、ZはOまたは $-NH-$ であり、nは0または1である。

(B) 光重合開始剤。

【請求項2】 前記成分(A)がジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレートおよびジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミノの各塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩およびジメチル硫酸塩の群から選択された一種またはそれ以上の化合物である請求項1の接着剤組成物。

【請求項3】 前記成分(A)および(B)に、さらに、成分(C)として水を含んでなる請求項1の接着剤組成物。

【請求項4】 前記成分(A)と(C)の含有量は成分(A)が50~95重量パーセント、成分(C)が5~50重量パーセントである請求項3の接着剤組成物。

【請求項5】 前記成分(B)が水溶性光重合開始剤である請求項1の接着剤組成物。

【請求項6】 次の成分(A)、(B)および(D)を含んでなる、接着硬化物が水に可溶な仮固定用紫外線硬化性接着剤組成物。

(A)一般式

【化1】



または2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート

【請求項7】 請求項6の成分(A)の水溶性単量体がジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレートおよびジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミノの各塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩およびジメチル硫酸塩の群から選択された一種またはそれ以上の化合物である請求項6の接着剤組成物。

【請求項8】 前記成分(A)および(D)の含有量はそれぞれ、30~70重量パーセントである請求項6の接着剤組成物。

【請求項9】 前記成分(A)、(B)および(D)に、さらに、成分(C)として水を含んでなる請求項6の接着剤組成物。

【請求項10】 前記成分(C)含有量は40重量パーセント以下である請求項9の接着剤組成物。

【請求項11】 前記成分(B)が水溶性光重合開始剤である請求項6の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水晶振動子、時計の文字盤あるいは指針等の小物品を仮固定して所望の形状に機械加工する際の仮固定用紫外線硬化性接着剤組成物に係り、特に、接着硬化物が水に可溶であるのみならず、低かぶれ性、低毒性、低臭性を保持した接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】水晶発振子、時計の文字盤あるいは指針等の小物品は粗形状の材料を接着剤により所望の手段で仮固定の後、切削ないしは研磨等の機械加工を施すことにより製造される。

【0003】例えば、水晶発振子を製造する際には通常、粗形状の水晶材料を数十枚積層し、ホットメルト接着剤により接着、仮固定し、得られた積層体を所望の正確な形状に切削加工した後加熱して、各小片を仮固定から開放することにより製造され、また、時計指針を製造する際には、切削研磨ドラムの側面に粗形状の時計指針を多数配列してホットメルト接着剤により仮固定し、次

り、小片に欠損が生じる恐れもある。

【0005】上述の欠点を改善した仮固定用接着剤として、紫外線硬化性樹脂等の反応性アクリル系樹脂を用いたものが知られている。(特開昭61-287976、特開平2-147678、特開平2-140279、特開平2-142874、特開平3-203915等)これらは接着硬化物を単に水と接触させることにより仮固定から開放し得るものであって、加熱を必要とせず、かつアルカリ剤や有機溶剤等による洗浄をも必要とせず、上述の欠点を十分に改善したものである。

【0006】しかし、この種の反応性アクリル系樹脂は皮膚刺激の大きなアミノ(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、あるいは変異原性を有するビニルピロリドン等であって、かつこれらは特異臭を有するものであり、作業環境の悪化を招き、また、この悪化を防止するための整備コストの上昇をも招いている。

【0007】また、水溶性ヒドロキシ(メタ)アクリレートモノマーを樹脂成分として用いたものも知られている。この樹脂成分は例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、あるいはジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等、ポリオール類のモノ(メタ)アクリレートである。

【0008】しかし、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは一般にアルキル基の炭素数が増えるにつれて、それ自身は勿論のこと、硬化物も水への溶解性および溶解速度は減少する傾向にある。さらには、未硬化状態での皮膚刺激性の面から見ると、低級ヒドロキシアルキル基を有するアクリレートは皮膚刺激性値が高い(例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートの一次皮膚刺激性値【P I I値：最小値0～最大値8】は8である。)ため、同じ構造のヒドロキシアルキル基を有する場合、メタアクリレートの方がP I I値は小さく、皮膚刺激の面から見ると有利である(2-ヒドロキシエチルメタアクリレートのP I I値は0)。

【0009】また、上述のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートおよびポリオール類のモノ(メタ)アクリレートはいずれも、その分子量が大きくなるにつれ、粘度も上昇する傾向にあり、微小な部品の接着や毛細管現象を利用して樹脂を塗布する場合には使いづらいといった問題も生じる。

【0010】そこで、上記樹脂成分として、ヒドロキシ低級アルキルメタアクリレートの使用も考えられる。しかしながら、ヒドロキシ低級アルキルメタアクリレートを光重合させて得られるホモポリマーは水に完全に溶解せず残渣が残る。当然のことながら、この硬化物に対して非常に大量の水を用いれば、見掛け上、残渣の存在は認識しにくくなるが、問題点は残る。

【0011】また、ヒドロキシ低級アルキル(メタ)アクリレートを水溶液で重合させると、そのポリマーは水

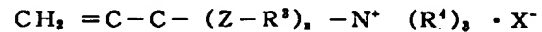
溶液で得られる(つまり、ポリマーは水に溶解している。)ものの、これを乾燥固化して得られたポリマーは水中に投入しても膨潤はするが、溶解しないという事実も知られている。さらには、ヒドロキシ低級アルキルメタアクリレートを単独で用いると、粘度的には微小な部品の接着や毛細管現象を利用して樹脂を塗布する場合には好適であるが、単官能のメタアクリレートであるため、光重合での反応性は遅く、ラインスピードを下げてしまう。

10 【0012】この他の水溶性モノマーとして、アミノ(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類等があるが、これらのモノマーは、皮膚刺激性の高いものや臭いのきついものが多く、たとえそのポリマーが水に溶解したとしても使いづらい。また、最近になって水溶性モノマーとして有用であったビニルピロリドンに変異原性のあることがわかり、実質上使用できなくなるとい

20 【0013】そこで、本発明者はこのような諸問題に鑑み、鋭意検討を行なった結果、水溶性モノマーとして、以下の成分(A)を用いることにより、さらには、この(A)と以下の成分(D)とを組み合わせることで、

成分(A)：一般式

【化3】



の化合物。

成分(D)：2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび/または2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート。

【0014】上述式中、 $R^1$  はHまたは $CH_3$ 、 $R^2$  は炭素数4以下のアルキレン基もしくは置換アルキレン基、 $R^3$  は水素、炭素数4以下のアルキル基、またはヒドロキシアルキル基であって、窒素原子に結合する三つの基は必ずしも同一でなくてもよく、 $X^-$  は第四級アンモニウム塩を形成する陰イオンであり、ZはOまたは-NH-であり、nは0または1である。

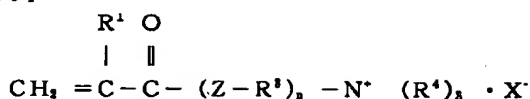
40 【0015】そこで、本発明の目的は接着硬化物の水への溶解性が大きく、このため、機械加工後の小物品を仮固定から取り外す際に、これを水中に浸漬するだけで容易に取り外し得ることはもちろん、これに加えてさらに、低かぶれ性、低毒性、低臭性をも保持し、前述の公知技術に存する欠点を改良した仮固定用紫外線硬化性接着剤組成物を提供することにある。

【0016】

【問題点を解決するための手段】前述の目的を達成するため、本発明によれば、次の成分(A)および(B)、またはこれらにさらに(D)を含んでなることを特徴とする。

(A) 一般式

【化4】



を有する水溶性単量体。式中、 $R^1$  はHまたは $CH_3$ 、 $R^2$  は炭素数4以下のアルキレン基もしくは置換アルキレン基、 $R^3$  は水素、炭素数4以下のアルキル基、またはヒドロキシアルキル基であって、窒素原子に結合する三つの基は必ずしも同一でなくてもよく、 $X^-$  は第四級アンモニウム塩を形成する陰イオンであり、ZはOまたは-NH-であり、nは0または1である。

(B) 光重合開始剤。

(D) 2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよび／または2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート

【0017】前記成分(D)は低かぶれ性、低毒性、低臭性である。また、成分(A)は乾燥状態では固体であるが、成分(D)と同様、低かぶれ性、低毒性、低臭性である。さらに、成分(A)は、水やアルコール等の極性溶媒はもちろんのこと、成分(D)にも溶解するため、成分(A)と成分(D)を一液化することができる。成分(A)と成分(D)により接着剤組成物の固型分は構成されるが、粘度調整、水溶解性促進、あるいは剥離時に熱をかけた際の発泡効果による剥離促進のため、必要に応じて、成分(C)として水を接着剤組成物に配合する。上述のようにアルコール等も水と同様な効果を有するが、有機溶剤としての法規制、危険性を考慮すると水を用いるのが好ましい。

【0018】この接着剤組成物における成分(A)の具体例として、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、ジメチル硫酸塩等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されない。

【0019】これら成分(A)、(D)および(C)の配合割合は樹脂成分として成分(A)を単独で用いた場合には、成分(A)が50~95重量%、成分(C)が5~50重量%である。また、樹脂成分として成分(A)と(D)を組み合わせ用いた場合には、成分(A)が30~70重量%、成分(D)が30~70重量%、および成分(C)が40重量%以下である。この場合、成分(D)の量が少なく、あるいは成分(A)の量が多いと粘度が上昇し、微小な部品の接着や毛細管現象を利用して樹脂を塗布する場合に使いつらくなる。一方、成分(D)の量が多く、あるいは成分(A)の量が少ないと、硬化物の水への溶解性が悪くなる。また、加える成分(C)の水の量が40重量%よりも多すぎると、接着剤組成物中の固型分が少なくなるため、硬化不良や接着力の不足等の問

題が起こる。

【0020】ここで驚くべきことに、成分(A)あるいは成分(A)と成分(D)とが共存する本発明の接着剤組成物は、通常用いられている光硬化性接着剤と硬化速度の面において、何等変わりが無いことが見出された。これは、たとえ成分(A)の $R^1$ が $CH_3$ であっても硬化速度は何等遜色ないのである。一般的な単官能(メタ)アクリレートの光重合速度、ならびに、先に述べたヒドロキシ低級アルキルメタアクリレートの単独光重合では硬化に時間を要した事実を考えると、まことに意外である。

【0021】本発明にかかる(B)成分である光重合開始剤は具体的には例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ミヒラーズケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、テトラメチルチウラムスルフィド、チオキサントン、クロロチオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、メチルベンゾイルフォーマート、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等である。

【0022】しかし、これらの光重合開始剤は水に不溶のものがほとんどである。本発明組成物は水溶液であるため、組成物中の水の割合が多くなるにつれて光重合開始剤が溶解しにくくなる傾向がある。例えば溶解したように見えても、温度変化等により析出したり分離したりすることがある。また、溶解ではなく、光重合開始剤を乳化等の手法により水溶液に分散させることも考えられるが、分散の仕方によっては組成物が濁りを帯びたり、乳化のために乳化剤を用いたりすることによって、組成物の硬化性、接着力等が落ちることもある。そこで、特に、組成物中の水の割合が高い場合には、光重合開始剤に水溶性のものをを用いることが望ましい。このような水溶性の光重合開始剤は、従来の光重合開始剤に水溶性の置換基を導入することにより得られる。

【0023】水溶性の置換基としては、例えば、エチレンオキサイド鎖、アンモニウム塩や硫酸塩等のような塩構造等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、ベンジル、アセトフェノン、チオキサントン等、およびこれらの誘導体に、前記水溶性置換基を導入した光重合開始剤である。さらに具体的には、例えば、(2-アクリロイルオキシ)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムクロライド、(2-アクリロイルオキシ)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムメチルサルフェート、(2-アクリロイルオキシ)(4-ベンゾイルベンジル)ジメチルアンモニウムナイトレート、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムブロマイド、(4-ベンゾイルベンジル)

トリメチルアンモニウムメチルサルフェート、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムナイトレート、ソジウム(4-ベンゾイルベンジル)サルファイト、ポタシウム(4-ベンゾイルベンジル)サルファイト、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムブロマイド、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムメチルサルフェート、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムナイトレート、3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムクロライド、3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムブロマイド、3-(3,4-ジメチル-9オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアンモニウムメチルサルフェート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-ヒドロキシエトキシ)フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-カルボキシメトキシ)フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-カルボキシメトキシ)フェニルプロパン-1-オンのナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-カルボキシメトキシ)フェニルプロパン-1-オンのアンモニウム塩等が挙げられる。これら光重合開始剤は単独であるいは2種以上を併用して用い

られる。

【0024】また、前述の光重合開始剤と併せて必要に応じて、増感剤を用いることもできる。さらに、光重合開始剤の他にレドックス系重合開始剤により接着剤組成物を硬化させることが可能である。レドックス系重合開始剤は有機過酸化剤と還元剤を含むレドックス系触媒で、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイドと、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅等の金属石鹸との組み合わせ、または、オクタノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイドと、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン等の3級アミンとの組み合わせ、または、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイドと、チオ尿素、エチレンチオ尿素、アセチルチオ尿素等の有機チオ尿素との組み合わせ等が挙げられる。当然のことながら、これら以外の公知の硬化手法を用いることに制限はないが、作業性、生産性等の面から見ると、紫外線等による光重合が好ましい。この光重合開始剤(B)成分の添加量は従来の紫外線硬化性樹脂に添加されている任意の量でかまわない。

【0025】本発明は上述成分のほかさらに必要に応じて、剥離向上のために発泡剤を添加したり、樹脂粘度を上げるため公知の水溶性ポリマー等を添加することができる。また、重合禁止剤や着色剤等も加えても何ら差しつかえない。

【0026】

【発明の実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

#### 例1

表1に示す各組成の紫外線硬化性接着剤組成物を調製した。

【0027】

【表1】

(重量部)

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
	アンモニウム塩	80	60	30	
	水	20	40	70	
	ジメチルアクリルアミド				100
光重合開始剤	A	2		2	2
	B		1		
	C		1		

【0028】表1中、

アンモニウム塩：N，N-ジメチルアミノエチルメタアクリレートの塩化メチル塩（成分A）、

光重合開始剤A：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（成分B）、

B：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（成分B）、

C：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-（4-ヒドロキシシエトキシ）フェニルプロパン-1-オン（成分B）である。

【0029】上記により得られた各接着剤組成物を以下の方法で評価した。

a) 微小部分への浸透性：0.5mm×20mm×20mmの大きさのカバーガラス100枚を積層して樹脂組成物中に浸漬し、ガラスの隙間に接着剤組成物が充填するまでの速さを比較した。評価は、○（速い）、△、×（遅い）の三段階で示した。

b) 硬化性：ガラス板に厚さ500μmで接着剤組成物を塗布した後、積算光量1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させた際の表面硬化性。評価は、○（表面べとつき無し）、△、×（表面べとつき残る）の三段階で示した。

c) 接着力：ガラス／ガラスの剪断接着力（単位：kg/cm<sup>2</sup>）。硬化は積算光量1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射で行なった。

d) 溶解性：直径30mmのポリエチレン製キャップに接着剤組成物を2g採り、これに積算光量1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して硬化させた接着剤組成物硬化物を室温の200ccの水に投入し、その状態を観察した。

e) 取り外し性：直径8mm、厚さ0.5mmの水晶板を接着剤組成物で貼り合わせた（積算光量1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射）後、20℃の水、60℃の水、沸騰水中にそれぞれ投入し、投入後から水晶板が剥離するまでの時間を測定した（単位：分）。なお、接着力の小さい例については試験を行なわなかった。

f) 臭気：臭気に対しては、客観化された測定方法はない。そこで、刺激臭があるか否かで示した。

g) 皮膚刺激性：接着剤組成物が手に触れたときの刺激性について示した。

h) 総合評価：上記a)～g)の評価の結果より、実用的であるか否かを○（実用的である）、△、×（実用的でない）の三段階で示した。

【0030】評価の結果を表2に示す。

【表2】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
a) 浸透性		○	○	○	○
b) 硬化性		○	○	硬化済	○
c) 接着力		20 以上	20 以上	—	20 以上
d) 溶解性		溶 解	溶 解	—	溶 解
e) 取 外 し 性	20℃	120以内	120以内	—	240以内
	60℃	30	30	—	120以上
	沸騰水	1～2	1～2	—	30
f) 臭 気		無 し	無 し	無 し	有 り
g) 刺激性		無 し	無 し	無 し	有 り
h) 総合評価		○	○	×	×

## 【0031】例2

\*た。

表3に示す各組成の紫外線硬化性接着剤組成物を調製し\* 【表3】

(重量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
2-HEMA	10	25	50	55	100	5	20	40
アクリレート	80	45	40	25	0	45	20	15
水	10	30	10	20	0	50	60	45

【0032】表3中、光重合開始剤(成分B)として、  
ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンをそれぞれの  
組成物100重量部に対して2重量部添加した。

2-HEMA: 2-ヒドロキシアクリレート  
(成分D)

アンモニウム塩: N, N-ジメチルアミノエチルメタア  
クリレートの塩化メチル塩(成分A)

【0033】上記により得られた各接着剤組成物を例1  
と同様の評価方法で試験し、試験結果を表4に示した。

【表4】

13

14

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
a) 浸透性	×	△	○	○	○	○	○	○
b) 硬化性	○	△	○	○	×	×	×	△
c) 接着力	30	材料破壊	材料破壊	材料破壊	30	20以下	20以下	35
d) 溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
e) 取外し性	20℃	—	130	150	240以上	—	—	—
	60℃	—	40	60	120以上	—	—	—
	沸騰水	—	3~4	4~5	10以上	—	—	—
f) 臭 気	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
g) 刺激性	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
h) 総合評価	×	△	○	△	×	×	×	×

## 【0034】例3

実施例3～10における2-ヒドロキシエチルメタクリ

\* 様な評価を行なった。接着剤組成物の組成ならびに評価結果を表5に示す。

レートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートに代 20 【0035】

えて接着剤組成物を調製した。評価については例1と同\* 【表5】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
組 成	2-HPMA	10	25	50	55	100	5	20	40
	アモニウム塩	80	45	40	25	0	45	20	15
	水	10	30	10	20	0	50	60	45
評 価	a) 浸透性	×	○	○	○	△	△	○	△
	b) 硬化性	○	△	○	○	×	×	×	△
	c) 接着力	20	材料破壊	材料破壊	材料破壊	30	20以下	20以下	30
	d) 溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
	e) 取外し性	20℃		150	150	240以上	—	—	—
		60℃		40	70	120以上	—	—	—
		沸騰水	—	3~4	4~5	10以上	—	—	—
	f) 臭 気	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	g) 刺激性	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	h) 総合評価	×	△	○	△	×	×	×	×

【0036】表5中、光重合開始剤として、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンをそれぞれの組成物100重量部に対して2重量部添加した。

2-HPMA: 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (成分D)

アンモニウム塩: N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル塩 (成分A)

## 【0037】例4

実施例5における2-ヒドロキシエチルメタクリレ

ートを2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキ 50

シプロピルメタクリレート、ジメチルアクリルアミド、ビニルピロリドンに代えて接着剤組成物を調製した。評価については例1と同様な評価を行なった。接着剤組成物の組成ならびに評価結果を表6に示す。

## 【0038】

【表6】



		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
組成成分	2-HEA	50			
	2-HPA		50		
	ツナギアクリレート			50	
	ビニルピリジン				50
	アセチル塩	40	40	40	40
	水	10	10	10	10
評価	a)浸透性	○	○	○	○
	b)硬化性	○	○	○	○
	c)接着力	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
	d)溶解性	不溶	溶解	溶解	溶解
	e)取外し性				
	20℃	—	150	120	120
	60℃	—	80	60	60
	沸騰水	—	4~5	4~5	4~5
	f)臭気	無し	無し	有り	有り
	g)耐薬性	有り	有り	有り	無し
	h)総合評価	×	×	×	×

【0039】表6中、光重合開始剤として、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンをそれぞれの組成物100

重量部に対して2重量部添加した。

2-HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート（成分D）

2-HPA：2-ヒドロキシプロピルアクリレート（成分D）

アンモニウム塩：N，N-ジメチルアミノエチルメタアクリレートの塩化メチル塩（成分A）

【0040】

- 【発明の効果】以上のように、本発明における接着剤組成物は接着剤硬化物の吸水性または水に対する溶解度が大きく、このため、機械加工後の小物品を仮固定から取り外す際に、水中に浸漬するだけで容易に取り外すことができる。また、本発明における接着剤組成物は低粘度であるため、ホットメルト系接着剤と比較して、微小な隙間への浸透性は良好である。さらに、ホットメルト系接着剤のように、接着の際に加熱の必要もなく、また、アルカリ剤等による洗浄も必要ない。このようなことから、作業が簡素化されるのみならず、作業環境も良好であり、かつ部品を取り外す際に小片に欠損が生じることがない。

【0041】また、本発明における接着剤組成物は低かぶれ性、低毒性、低臭性であり、前述の公知アクリル系接着剤技術の欠点を改良した仮固定用接着剤組成物である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116535

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.Cl.

C09J 4/02

(21)Application number : 04-288207

(71)Applicant : THREE BOND CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.1992

(72)Inventor : HIBINO SATORU

## (54) ADHESIVE COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adhesive composition excellent in solubility, penetrability, low-rash, low toxicity and low odor, useful for quartz oscillators, etc., comprising a specific water-soluble monomer and photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: The composition comprising (A) a water-soluble monomer of the formula (R1 is H or CH3; R3 is 1-4C alkylene or substituted alkylene; R4 is H, 1-4C alkyl or hydroxyalkyl; X- is anion; Z is O or NH; n is 0 or 1) such as dimethylaminoethyl (meth)acrylate and (B) a photopolymerization initiator such as water-soluble one. The cured product of this composition is used for water-soluble temporary fixing.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3158731

[Date of registration] 16.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office